

PCT/JP 2004/011709

13. 9. 2004

REC'D 07 OCT 2004

WIPO PCT

PA 1198764

THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

July 23, 2004

THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A FILING DATE UNDER 35 USC 111.

APPLICATION NUMBER: 60/498,284

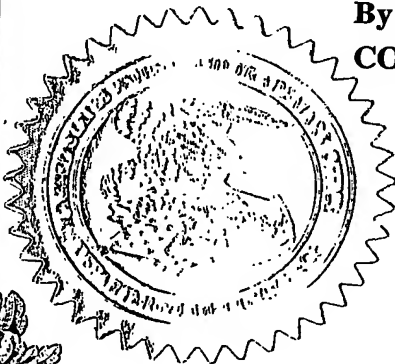
FILING DATE: August 28, 2003

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

By Authority of the
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS

L. Edelen

L. EDELEN
Certifying Officer



PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT COVER SHEET

This is a request for filing a PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT under 37 CFR 1.53(c).

INVENTOR(S)

Given Name (first and middle [if any])	Family Name or Surname	Residence (City and either State or Foreign Country)	
Hiromoto OHNO		Kawasaki	JAPAN
Tatsuharu ARAI		Kawasaki	JAPAN

☐ Additional inventors are being named on the _____ separately numbered sheet(s) attached hereto
TITLE OF THE INVENTION (500 characters max)

PROCESS FOR PRODUCING OR PURIFYING HEXAFLUOROETHANE AND USE THEREOF

CORRESPONDENCE ADDRESS

Direct all correspondence to the address for SUGHRUE MION, PLLC filed under the Customer Number listed below:

WASHINGTON OFFICE

23373

CUSTOMER NUMBER

ENCLOSED APPLICATION PARTS (check all that apply)

- ☒ Specification (Japanese Lang.) Number of Pages 16 ☐ CD(s), Number _____
☒ Drawing(s) Number of Sheets 1 ☐ Other (specify) _____
☐ Application Data Sheet. See 37 CFR 1.76

METHOD OF PAYMENT OF FILING FEES FOR THIS PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT

- ☐ Applicant claims small entity status. See 37 CFR 1.27.
☒ A check or money order is enclosed to cover the Provisional filing fees. The USPTO is directed and authorized to charge all required fees, except for the Issue Fee and the Publication Fee, to Deposit Account No. 19-4880. Please also credit any overpayments to said Deposit Account.
☐ The USPTO is hereby authorized to charge the Provisional filing fees to our Deposit Account No. 19-4880. The USPTO is directed and authorized to charge all required fees, except for the Issue Fee and the Publication Fee, to Deposit Account No. 19-4880. Please also credit any overpayments to said Deposit Account.

FILING FEE
AMOUNT (\$)**\$160.00**

The invention was made by an agency of the United States Government or under a contract with an agency of the United States Government.

- ☒ No.
☐ Yes, the name of the U.S. Government agency and the Government contract number are: _____

Respectfully submitted,

SIGNATURE

Bruce E. KramerDATE August 28, 2003

TYPED or PRINTED NAME

Bruce E. KramerREGISTRATION NO. 33,725

TELEPHONE NO.

(202) 293-7060DOCKET NO. P77185**USE ONLY FOR FILING A PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT**

PATENT APPLICATION SERIAL NO. _____

U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
PATENT AND TRADEMARK OFFICE
FEE RECORD SHEET

08/29/2003 MGEDEH1 00000051 60498284

01 FC:1005

160.00 0P

PTO-1556
(5/87)

*U.S. Government Printing Office: 2002 — 489-267/69033

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ヘキサフルオロエタンの製造方法または精製方法およびその用途

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ヘキサフルオロエタンの製造方法または精製方法およびその用途に関する。

【0002】

【従来の技術】

ヘキサフルオロエタン (CF_3 , CF_3) は、例えば、半導体のクリーニングガスやエッチングガスなどに使用される。 CF_3 , CF_3 の製造方法に関しては、従来から様々な方法が知られている。例えば、

(1) ジクロロテトラフルオロエタンあるいはクロロペンタフルオロエタン等を、フッ素化触媒の存在下に、フッ化水素を用いてフッ素化する方法、

(2) テトラフルオロエタンおよび／またはペンタフルオロエタンをフッ素ガスを用いて直接フッ素化する方法

等が挙げられる。

【0003】

しかしながら、例えば、前記(1)の方法を用いると、生成した CF_3 , CF_3 中には出発原料に由来する化合物や反応によって新たに生成する化合物が不純物として含まれる。これらの不純物のうちで特に問題となるのは、 CF_3 , CF_3 との分離が困難な含塩素化合物である。また、例えば、前記の(2)の方法を用いると、生成した CF_3 , CF_3 中には出発原料に由来する化合物や反応によって新たに生成する化合物が不純物として含まれることとなる。

【0004】

これらの不純物においても、 CF_3 , CF_3 との分離が困難な含塩素化合物が問題となる。そのため、フッ素ガスとの反応を行なう前に出発原料に含まれる含塩素化合物を低減するための精製を行なってもよいが、従来から知られている精製方法は工業的に実施するには困難な場合が多い。

【0005】

上記のような方法を用いて製造された CF_3 , CF_3 に含まれる含塩素化合物類としては、例えば、クロロジフルオロメタン、クロロトリフルオロメタン、ジクロロテトラフルオロエタン、クロロペンタフルオロエタン、1-クロロ-2, 2, 2-トリフルオロエタン、1, 1-ジクロロ-2, 2, 2-トリフルオロエタンおよび1-クロロ-1, 2, 2, 2-テトラフルオロエタン等の化合物が挙げられる。

【0006】

これらの含塩素化合物のうち、クロロトリフルオロメタンは CF_3 、 CF_3 と共沸混合物を形成するために分離が困難な化合物である。このクロロトリフルオロメタンを含む CF_3 、 CF_3 を精製する方法として、例えば、米国特許第5523499号明細書には、不純物としてトリフルオロメタン(CHF_3)やクロロトリフルオロメタン(CClF_3)を含む CF_3 、 CF_3 を、活性炭やモレキュラーシーブス等の吸着剤と接触させて、不純物を吸着除去する方法が記載されている。

【0007】

このような吸着剤を用いる精製方法は、不純物の含有量にもよるが、定常運転の場合、ほぼ一定期間ごとに吸着剤を再生しなければならない、そのための設備が必要となる。また、例えば、吸着塔を2基設置し、不純物を吸着する工程と吸着剤を再生処理する工程を交互に切り替えて運転する方法を用いれば、大量のガスを連続的に処理することが可能となるが、吸着除去したクロロトリフルオロメタンはオゾン層を破壊すると言われる特定フロンの1種であり、そのまま大気に放出することはできないので何らかの方法を用いて処理しなければならない。

【0008】

また、例えば、 CF_3 、 CF_3 を製造するための出発原料の1つであるクロロペンタフルオロエタン(CF_3 、 CClF_2)は、 CF_3 、 CF_3 と共沸混合物を形成しないが、生成物中に残存した場合には分離が困難な化合物である。このクロロペンタフルオロエタンを精製する方法として、例えば、特表平9-508626号公報には抽出剤を添加する抽出蒸留を用いる方法が記載されている。この抽出蒸留を用いる精製方法は、添加する抽出剤を更に蒸留塔を用いて蒸留して回収する必要があり、設備費やエネルギーコストがかかる等の問題があり、不純物であるクロロペンタフルオロエタンを完全に除去することは困難である。

【0009】

従って、 CF_3 、 CF_3 を製造する工程、および生成したガス中には含塩素化合物が不純物として含まれている。目的物である CF_3 、 CF_3 は、通常は蒸留塔の塔頂から低沸成分として回収され、さらに精製工程を経て高純度の CF_3 、 CF_3 として製品とすることができる。一方、不純物として含まれる含塩素化合物は、

高沸成分として蒸留塔の塔底成分として分離されるが、この塔底成分には CF_3 、 CF_3 が濃度として約90～97モル%程度含まれることがあった。例えば、ペントフルオロエタンとフッ素ガスとの反応によって CF_3 、 CF_3 を製造する方法では、原料中に含まれる塩素化合物はフッ素ガスと置換反応をしないため、蒸留塔の塔底に徐々に濃縮されることになる。従って、含塩素化合物の濃縮の度合いにより、例えば、燃焼等の処理を行って廃棄する工程が必要となるが、ここには前述のように高濃度の CF_3 、 CF_3 を含んでいるため、精製操作によって CF_3 、 CF_3 を回収することが課題となっていた。

【0010】

【特許文献1】

米国特許第5523499号明細書

【特許文献2】

特表平9-508626号公報

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような背景の下になされたものであって、半導体デバイスの製造工程で主としてクリーニングガスとして使用することができるヘキサフルオロエタンを工業的に有利に製造する方法または精製する方法およびその用途を提供することを課題とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、前記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、2個の炭素原子を有する塩素化合物類を含む粗ヘキサフルオロエタンを蒸留し、蒸留塔の塔頂からヘキサフルオロエタンを塔頂部流として留出させ、塔底から前記塩素化合物類を含むヘキサフルオロエタン混合物を塔底部流として分離する工程、および、該塔底部流とフッ化水素とをフッ素化触媒の存在下に気相で300～500℃の温度で接触させ、前記塩素化合物類をフッ素化する工程を含むことを特徴とするヘキサフルオロエタンの製造方法または精製方法を用いれば、ヘキサフルオロエタンを収率よく製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0013】

したがって、本発明は、例えば、以下の〔1〕～〔11〕の事項からなる。

【0014】

〔1〕 2個の炭素原子を有する塩素化合物類を含む粗ヘキサフルオロエタンを蒸留し、蒸留塔の塔頂からヘキサフルオロエタンを塔頂部流として留出させ、塔底から前記塩素化合物類を含むヘキサフルオロエタン混合物を塔底部流として分離する工程、および、該塔底部流とフッ化水素とをフッ素化触媒存在下に気相で300～500℃の温度で接触させ、前記塩素化合物類をフッ素化する工程を含むことを特徴とするヘキサフルオロエタンの製造方法または精製方法。

【0015】

〔2〕 2個の炭素原子を有する塩素化合物類を含む粗ヘキサフルオロエタンを製造する工程（I）、該粗ヘキサフルオロエタンを蒸留し、蒸留塔の塔頂からヘキサフルオロエタンを塔頂部流として留出させ、塔底から前記塩素化合物類を含むヘキサフルオロエタン混合物を塔底部流として分離する工程（II）、および該塔底部流とフッ化水素とをフッ素化触媒の存在下に気相で300～500℃の温度で接触させて、前記塩素化合物類をフッ素化する工程（III）を含むことを特徴とするヘキサフルオロエタンの製造方法または精製方法。

【0016】

〔3〕 前記粗ヘキサフルオロエタン中に含まれる、2個の炭素原子を有する塩素化合物類が、ジクロロテトラフルオロエタン、クロロペンタフルオロエタン、1-クロロ-2, 2, 2-トリフルオロエタン、1, 1-ジクロロ-2, 2, 2-トリフルオロエタンおよび1-クロロ-1, 2, 2, 2-テトラフルオロエタンからなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物である上記〔1〕または〔2〕に記載のヘキサフルオロエタンの製造方法または精製方法。

【0017】

〔4〕 前記フッ素化触媒が、3価の酸化クロムを主成分とする担持型触媒または塊状型触媒である上記〔1〕～〔3〕のいずれかに記載のヘキサフルオロエタンの製造方法または精製方法。

【0018】

〔５〕 フッ化水素と前記塔底部流中に含まれるヘキサフルオロエタン混合物とのモル比（フッ化水素／ヘキサフルオロエタン混合物）が０．０５～１０の範囲である上記〔１〕～〔４〕のいずれかに記載のヘキサフルオロエタンの製造方法または精製方法。

【００１９】

〔６〕 前記ヘキサフルオロエタン混合物中に含まれる、前記塩素化合物類の濃度が１ｖｏｌ％以下である上記〔１〕～〔５〕のいずれかに記載のヘキサフルオロエタンの製造方法または精製方法。

【００２０】

〔７〕 前記粗ヘキサフルオロエタンが、ジクロロテトラフルオロエタンおよび／またはクロロペンタフルオロエタンをフッ素化触媒の存在下にフッ化水素と気相で反応させて得られるガスである上記〔１〕～〔６〕のいずれかに記載のヘキサフルオロエタンの製造方法または精製方法。

【００２１】

〔８〕 前記粗ヘキサフルオロエタンが、１，１，１，２－テトラフルオロエタンおよび／またはペンタフルオロエタンとフッ素ガスとを反応させて得られるガスである上記〔１〕～〔６〕のいずれかに記載のヘキサフルオロエタンの製造方法または精製方法。

【００２２】

〔９〕 前記工程（ＩＩＩ）を経て得られるガスから酸性成分を除去した後、該ガスの少なくとも一部を工程（Ｉ）および／または工程（ＩＩ）に再循環する上記〔１〕～〔８〕のいずれかに記載のヘキサフルオロエタンの製造方法または精製方法。

【００２３】

〔１０〕 上記〔１〕～〔９〕のいずれかの製造方法または精製方法によって得られ、２個の炭素原子を有する塩素化合物類の含有量が１ｖｏｌｐｐｍ以下であるヘキサフルオロエタンを含むことを特徴とするヘキサフルオロエタン製品。

【００２４】

〔１１〕 上記〔１０〕に記載のヘキサフルオロエタン製品を含むことを特徴

とするクリーニングガス。

【0025】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明のヘキサフルオロエタンの製造方法または精製方法（以下においては、まとめて製造方法という）およびその用途の好ましい態様について詳しく説明する。

【0026】

ヘキサフルオロエタンの製造方法としては、前述したように、従来より様々な方法が知られている。これらのうち、工業的に安全で経済的な方法としては、

（１）ジクロロテトラフルオロエタンあるいはクロロペンタフルオロエタン等を、フッ素化触媒の存在下に、フッ化水素を用いてフッ素化する方法、

（２）テトラフルオロエタンあるいはペンタフルオロエタンをフッ素ガスを用いてフッ素化する方法、
が挙げられる。

【0027】

前記の（１）または（２）の方法において、出発原料として用いられるジクロロテトラフルオロエタン、クロロペンタフルオロエタン、ペンタフルオロエタン等の化合物は、例えば、テトラクロロエチレン（ $\text{CCl}_2 = \text{CCl}_2$ ）を出発原料として製造することができ、また１，１，１，２－テトラフルオロエタン等の化合物はトリクロロエチレン（ $\text{CHCl} = \text{CCl}_2$ ）を出発原料として製造することができる。したがって、どちらの方法を用いた場合も、生成したヘキサフルオロエタン中には原料由来の含塩素化合物が不純物として含まれ、不純物の含有量は反応温度が高くなるに従って増加する傾向が見られる。

【0028】

例えば、冷媒として市販されているペンタフルオロエタン（ CF_3CHF_2 ）中には、クロロメタン、クロロジフルオロメタン、クロロペンタフルオロエタン、ジクロロテトラフルオロエタン、クロロテトラフルオロエタン、クロロトリフルオロエタン等の含塩素化合物が不純物として含まれる。これらの含塩素化合物を含むペンタフルオロエタンとフッ素ガスとを直接フッ素化反応させて CF_3C

F_2 を製造する場合、ペンタフルオロエタン中に含まれる含塩素化合物とフッ素ガスとの反応によって、例えば、塩素、塩化水素、フッ化塩素、あるいは異種のクロロフルオロカーボン類が生成する。例えば、クロロペンタフルオロエタンはフッ素ガスとはほとんど反応しないが、例えば、クロロテトラフルオロエタン (CF_3CHClF) やクロロトリフルオロエタン (CF_3CH_2Cl) 等はフッ素ガスとの反応によってクロロペンタフルオロエタンを生成する。このクロロペンタフルオロエタンと CF_3CF_3 とは共沸混合物を形成しないが、蒸留系で高沸成分として蒸留塔の塔底に濃縮 (回収) される。この塔底濃縮物中の主成分は CF_3CF_3 であり、その濃度は、通常、約 90～97 モル%であるが、前記の含塩素化合物等の不純物の濃縮度合いにより、例えば、燃焼等の方法によって廃棄処理される。しかるに、これは CF_3CF_3 の損失に繋がるため、精製等による回収や高純度化が必要であった。

【0029】

本発明のヘキサフルオロエタンの製造方法は、分離が困難な、2個の炭素原子を有する塩素化合物類を含むヘキサフルオロエタン混合物を、フッ素化触媒の存在下に、フッ化水素と気相で 300～500℃の温度で接触させ、前記塩素化合物類をフッ素化する工程を含むことを特徴とする。前記のヘキサフルオロエタン混合物は、前述のように、90%以上の CF_3CF_3 を含み、2個の炭素原子を有する塩素化合物類として、ジクロロテトラフルオロエタン、クロロペンタフルオロエタン、1-クロロ-2, 2, 2-トリフルオロエタン、1, 1-ジクロロ-2, 2, 2-トリフルオロエタンおよび1-クロロ-1, 2, 2, 2-テトラフルオロエタンから選ばれる少なくとも1種の化合物を含んでいる。

【0030】

本発明のヘキサフルオロエタンの製造方法に用いられるフッ素化触媒としては、3価の酸化クロムを主成分とする担持型触媒または塊状型触媒であることが好ましい。また、ニッケル、亜鉛、インジウムおよび／またはガリウムが、クロムに対して原子比で0.01～0.6の割合で含まれる触媒を用いることが好ましい。触媒が担持型触媒の場合は、担体として、活性炭、アルミナ、部分フッ素化されたアルミナ等が好ましく、前記成分の担持率としては30質量%以下が好ま

しい。これらのフッ素化触媒は反応に使用する前に、フッ化水素等によりフッ素化することが好ましい。

【0031】

前記のフッ素化触媒の存在下に、2個の炭素原子を有する含塩素化合物類を含むヘキサフルオロエタン混合物とフッ化水素とを接触させる温度は300～500℃の範囲であることがよく、好ましくは350～450℃の範囲がよい。接触温度が300℃より低いと前記の含塩素化合物がフッ素化されにくくなり、温度が500℃より高いと触媒寿命が短くなり、不純物が増加する傾向が見られるので好ましくない。

【0032】

ヘキサフルオロエタン混合ガス中に含まれる含塩素化合物類をフッ素化する反応において、フッ化水素と前記ヘキサフルオロエタン混合ガスとのモル比（フッ化水素／ヘキサフルオロエタン混合ガス）は、0.05～1.0の範囲であることが好ましく、0.1～5の範囲であることがさらに好ましい。フッ化水素とヘキサフルオロエタン混合ガスとのモル比が0.05より小さいと、副反応等による異種のクロロフルオロカーボンの生成やコーキング等によって触媒が劣化する傾向がみられ、1.0より大きいと反応器を大きくしなければならず、また未反応フッ化水素を回収する等の問題が生じ、経済的でなくなることがある。

【0033】

前記ヘキサフルオロエタン混合ガスに含まれる含塩素化合物類の濃度は1vol%以下であることが好ましく、含塩素化合物類の濃度が1vol%より大きい場合には、反応温度をさらに上げたり、反応器を大きくしたりする等の必要があり、経済的ではなくなることがある。

【0034】

粗ヘキサフルオロエタンは、ジクロロテトラフルオロエタンおよび／またはクロロペンタフルオロエタンを、フッ素化触媒の存在下にフッ化水素と気相で反応させて得られるガスであることが好ましい。また、粗ヘキサフルオロエタンは、1,1,1,2-テトラフルオロエタンおよび／またはペンタフルオロエタンとフッ素ガスとを反応させて得られるガスであることがより好ましい。

【0035】

例えば、下記式(1)～(3)に示したように、2個の炭素原子を有する含塩素化合物は、フッ素化触媒の存在下に、フッ化水素と反応してヘキサフルオロエタンやヒドロフルオロカーボンを生成する。

【0036】



上記のように不純物である含塩素化合物がフッ化水素と反応し、 CF_3CF_3 やヒドロフルオロカーボンを生成する。生成物は主として CF_3CF_3 、ヒドロフルオロカーボン、塩化水素およびフッ化水素の混合ガスであり、塩化水素やフッ化水素等の酸分は除去されることが好ましい。酸分を除去する方法としては、例えば、精製剤と接触させる方法、水やアルカリ水溶液等と接触させる方法等を用いることができる。また、酸分を除去した後の CF_3CF_3 やヒドロフルオロカーボンを含むガスについては、例えば、ゼオライト等の脱水剤を用いて脱水を行うことが好ましい。酸分を除去した後のガスは、少なくともその一部を粗ヘキサフルオロエタンを製造する工程および／または蒸留して精製する工程に再循環することが好ましい。

【0037】

本発明の製造方法を用いて、純度が99.997vol%以上のヘキサフルオロエタンを得ることができる。その場合、不純物として含まれる炭素数が2個以上の塩素化合物類の含有量は、1volppm以下である。ヘキサフルオロエタンの純度および不純物の含有量は、ガスクロマトグラフ(GC)のTCD法、FID法(いずれもプレカット法を含む)、ECD法により、あるいはガスクロマトグラフ質量分析計(GC-MS)等の機器を用いて分析することができる。

【0038】

次に、本発明の製造方法を用いて得られる高純度のヘキサフルオロエタンの用途について説明する。

【0039】

高純度のヘキサフルオロエタン、あるいはこれとHe、Ar、N₂等の不活性ガス、O₂、NF₃等のガスとの混合ガス（本発明においては、あわせて「ヘキサフルオロエタン製品」という）は、半導体デバイス製造工程の中のエッチング工程におけるエッチングガスとして用いることができる。また、半導体デバイス製造工程の中のクリーニング工程におけるクリーニングガスとして用いることができる。LSIやTFT等の半導体デバイスの製造工程では、CVD法、スパッタリング法あるいは蒸着法などを用いて薄膜や厚膜を形成し、回路パターンを形成するためにエッチングを行う。また、薄膜や厚膜を形成する装置においては、装置内壁、治具等に堆積した不用品を除去するためのクリーニングが行われる。これは不要な堆積物が生成するとパーティクル発生の原因となるためであり、良質な膜を製造するためには随時その除去を行う必要がある。

【0040】

ヘキサフルオロエタンを用いるエッチング方法は、プラズマエッチング、マイクロ波エッチング等の各種ドライエッチング条件で行うことができ、ヘキサフルオロエタンとHe、N₂、Ar等の不活性ガス、あるいはHCl、O₂、H₂、F₂、NF₃等のガスとを適切な割合で混合して使用してもよい。

【0041】

【実施例】

以下に、実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものでない。

【0042】

実施例1 ペンタフルオロエタンの製造

テトラクロロエチレン（ $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$ ）を、クロム系フッ素化触媒の存在下に、フッ化水素（HF）と反応させた（第1反応）（反応圧力0.4MPa、反応温度320℃、HF／テトラクロロエチレン＝8（モル比））。次いで、第1反応で得られた、主としてジクロロトリフルオロエタン（ CF_3CHCl_2 ）とクロロテトラフルオロエタン（ CF_3CHClF ）をフッ化水素と反応させた（第2反応）（反応圧力0.45MPa、反応温度330℃、HF／（ $\text{CF}_3\text{CHCl}_2 + \text{CF}_3\text{CHClF}$ ）＝6（モル比））。第2反応終了後、公知の

方法を用いて酸分除去、蒸留操作、精製操作を行ない、ペンタフルオロエタンを主成分として含む留出物を得た。この留出物をガスクロマトグラフを用いて分析したところ、下記の表1に示す組成を有するペンタフルオロエタンであった。

【0043】

【表1】

表1

化合物名	濃度 (vol %)
CF_3CHF_2	99.9508
CHF_3	0.0006
CH_2F_2	0.0024
CF_3CHCl_2	0.0009
CF_3CHClF	0.0006
CF_3CClF_2	0.0246
CF_3CH_3	0.0194
その他	0.0007

【0044】

実施例2 粗ヘキサフルオロエタンの製造

内径20.6mm、長さ500mmのインコネル600型反応器（電気ヒーター加熱方式、フッ素ガスにより温度500℃で不動態化処理を実施済）に、2つのガス導入口から合計30NL/hの流速で窒素ガスを流し、反応器内の温度を380℃に保持した。次に、前記の2つのガス導入口から合計50NL/hの流速でフッ化水素を流し、一方のガス導入口から実施例1で得られたペンタフルオロエタンを3.6NL/hの流速で導入した。また、他方のガス導入口から3.9NL/hの流速でフッ素ガスを導入して直接フッ素化反応を行った。反応器からの留出ガスを水酸化カリウム水溶液およびヨウ化カリウム水溶液と接触させ、留出ガス中に含まれるフッ化水素および未反応フッ素ガス等の酸分を除去し、次いで脱水剤と接触させて乾燥し、乾燥後のガスを冷却捕集し、捕集したガスを蒸留塔に導入して塔頂から低沸分を留出させ、塔底から図1に示した第一蒸留塔塔底留出物として粗ヘキサフルオロエタンを得た。表2にその組成を示す。

【0045】

【表 2】

表 2

化合物名	濃度 (vol %)
CF_3CF_3	99.8326
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$	0.0007
CF_3CHF_2	0.1225
$\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{F}$	0.0009
CF_3CClF_2	0.0258
C_4F_{10}	0.0162
その他	0.0013

【0046】

実施例 3 粗ヘキサフルオロエタンの蒸留

図 1 中、第一蒸留塔塔底留出物 1 に相当する粗ヘキサフルオロエタンを第二蒸留塔 2 に導入後に連続蒸留し、主としてヘキサフルオロエタンを塔頂留出物 3 として回収し、吸着精製装置 4 を経て高純度なヘキサフルオロエタン 5 を得た。表 3 にその組成を示す。また、第二蒸留塔の塔底留出物 6 としてヘキサフルオロエタン混合物を得た。表 4 にその組成を示す。

【0047】

【表 3】

表 3

化合物名	濃度 (vol %)
CF_3CF_3	99.9998
CF_3CHF_2	<0.0001
CF_3CClF_2	<0.0001

【0048】

【表 4】

表 4

化合物名	濃度 (vol %)
CF_3CF_3	95.2236
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$	0.0193
CF_3CHF_2	3.3726
$\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{F}$	0.0248
CF_3CClF_2	0.7104
C_4F_{10}	0.4461
その他	0.0358

【0049】

実施例 4 触媒の調製例

10 L の容器に純水 0.6 L を入れて攪拌し、この中に純水 1.2 L に 452 g の $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ と 42 g の $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (n は約 5) を溶かした溶液と、0.31 L の 28% アンモニア水とを、反応液の pH が 7.5 ~ 8.5 の範囲内になるように、2 種の水溶液の流量をコントロールしながら約 1 時間かけて滴下した。得られたスラリーを濾別し、濾別した固形物を純水でよく洗浄した後、120℃で 12 時間乾燥した。乾燥した固形物を粉碎後、黒鉛と混合し、打錠成型器によってペレットを作製した。このペレットを窒素気流下、400℃で 4 時間焼成して触媒前駆体とした。次に、触媒前駆体をインコネル製反応器に充填し、先ず常圧下に 350℃で窒素希釈したフッ化水素気流下でフッ素化処理（触媒の活性化）を行った。次いで、100% フッ化水素気流下で、さらに窒素希釈したフッ化水素気流下で 450℃でフッ素化処理（触媒の活性化）を行い、触媒を調製した。

【0050】

実施例 5 ヘキサフルオロエタン混合物 6 のフッ素化反応

内径 1 インチ、長さ 1 m のインコネル 600 型反応器 7 に、実施例 4 で得られた触媒 120 ml を充填し、窒素ガスを流しながら温度 450℃に保持した。次に、フッ化水素を 2.8 NL/h で供給し、実施例 3 で得られたヘキサフルオロ

エタン混合物からなる第二蒸留塔塔底留出物6を2.8NL/hで供給した。その後、窒素ガスの供給を停止して反応を開始し、約4時間後に反応器からの出口ガスを酸分除去装置8を通過後の精製ガス9をガスクロマトグラフで分析したところ、表5に示す組成を有するガスを得た。

【0051】

【表5】

表5

化合物名	濃度 (vol%)
CF_3CF_3	96.0876
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$	0.0189
CF_3CHF_2	3.3688
$\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{F}$	0.0002
CF_3CClF_2	0.0365
C_4F_{10}	0.4482
その他	0.0398

【0052】

以上の結果から明らかなように、粗ヘキサフルオロエタン中に含まれる2個の炭素原子を有する塩素化合物類は、フッ素化反応を行うことによって約95%がヘキサフルオロエタンに転化され、含塩素化合物の濃縮を防ぐことができ、原単位向上が認められた。

【0053】

また、精製後のガスを蒸留系に再循環したが高純度なヘキサフルオロエタン5の組成は実施例3で示した組成と変化がなく、2個の炭素原子を有する塩素化合物の濃度は1volppm以下であった。さらに、精製ガスを反応工程（フッ素ガスによる直接フッ素化工程）に再循環したところ、精製ガス中に含まれるペンタフルオロエタンはフッ素ガスとの反応によって、約99%がヘキサフルオロエタンに転化した。

【0054】

【発明の効果】

本発明によれば、半導体デバイスの製造工程で主としてクリーニングガスとして使用することができるヘキサフルオロエタンを工業的に有利に製造する方法およびその用途を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の方法に用いることができる装置の概略図である。

【符号の説明】

- 1…第一蒸留塔塔底留出物
- 2…第二蒸留塔
- 3…第二蒸留塔塔頂留出物
- 4…吸着精製装置
- 5…高純度な CF_3 、 CF_3
- 6…第二蒸留塔塔底留出物
- 7…反応器
- 8…酸分除去装置
- 9…精製ガス

【書類名】

図面

【図 1】

